

실리콘 슬러지로부터 폐질산구리용액을 이용한 구리 및 금속불순물의 침출

전민지*** · Rajiv Ranjan Srivastava*** · †이재천*** · 정진기***

*과학기술연합대학원대학교 자원순환공학, **한국지질자원연구원 광물자원연구본부

Leaching of Copper and Other Metal Impurities from a Si-Sludge Using Waste Copper Nitrate Solution

Minji Jun***, Rajiv Ranjan Srivastava***, †Jae-chun Lee*** and Jinki Jeong***

*Department of Resources Recycling, Korea University of Science and Technology, Daejeon, 34113, Korea

**Mineral Resources Research Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon, 34132, Korea

요 약

국내 전자산업에서 발생하는 실리콘 슬러지와 폐질산구리용액을 동시에 순환활용하기 위한 기초연구가 수행되었다. 폐질산구리용액을 이용하여 실리콘 슬러지로부터 주요성분인 구리, 칼슘, 철을 비롯한 금속성분을 회수하거나 제거하기 위한 침출실험을 행하였다. 침출온도, 침출시간, 광액농도 등이 금속성분의 침출에 미치는 영향을 조사하였다. 그리고 철의 제거효율을 향상시키기 위하여 염산(HCl), 질산(HNO₃), 과산화수소수(H₂O₂)를 첨가하여 침출실험을 수행하였다. 실리콘 슬러지로부터 구리의 침출과 철의 제거 효과를 고려하여 최적 침출조건은 광액농도 200~225 g/L, 반응온도 90°C, 반응시간 30분으로 설정하였으며 이 때 슬러지의 주요 성분인 구리의 침출율은 98.27~99.17% 이었으며 실리콘 슬러지에서 실리콘의 순도는 98.69~98.86% 이었다. 이상의 연구결과로부터 실리콘 슬러지에 함유되어 있던 구리성분을 폐질산구리용액으로 침출하고 뒤이은 분리정제 공정에서 부가가치가 높은 고순도 금속구리 또는 구리화합물로 회수하는 것이 가능함을 확인하였다.

주제어 : 실리콘 슬러지, 폐질산구리용액, 구리, 침출, 순환활용

Abstract

A fundamental study to recycle a Si-Sludge and waste copper nitrate solution acid solution generated by domestic electronic industries was carried out. The waste copper nitrate solution was used as the lixiviant to leach the metals like Cu, Ca, Fe, etc. from the sludge leaving Si in the residues. The effect of reaction temperature, time and pulp density on the metals leaching from the sludge was investigated. To enhance the extractability of Fe, the effect of HCl, HNO₃ and H₂O₂ introduced additionally during the leaching was also examined. Considering the leaching efficiency of Fe along with Cu, the leaching conditions comprising of 200~225 g/L pulp density and 90°C temperature for 30 min were optimized. Under this condition, 98.27~99.17% Cu could be dissolved in the leach liquor with the obtained purity of Si in the residues as 98.69~98.86%. The study revealed that the leaching of Cu contained in the Si-Sludge with the waste copper nitrate solution is a plausible approach by which the obtained leach liquor can further be treated suitably to recover Cu as the high pure value-added products.

Key words : Si-Sludge, Waste copper nitrate solution, Copper, Leaching, Recycling

· Received : March 8, 2016 · Revised : March 28, 2016 · Accepted : April 22, 2016

†Corresponding Author : Jae-chun Lee (E-mail : jclee@kigam.re.kr)

Mineral Resources Research Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources, 124 Gwahank-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34132, Korea

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

반도체는 컴퓨터, 휴대폰, 가전제품, 산업용 전기전자 기기, 인공위성 등과 같은 첨단기술 제품 및 장비의 핵심부품으로 사용되고 있는 바, 기술발전에 따라 그 수요는 계속 증가할 것으로 예측 된다.¹⁻³⁾ 이러한 반도체의 생산 과정에서 실리콘 슬러지가 대량으로 발생하고 있는데, 이 슬러지에는 구리(Cu), 칼슘(Ca), 철(Fe), 알루미늄(Al), 아연(Zn), 니켈(Ni) 등과 같은 금속성분이 혼합되어 있다. 반도체 공정에서는 고순도 실리콘이 사용되기 때문에 혼합되어 있는 금속 불순물들을 적절히 제거하면^{4,7)} 산업원료소재로 다시 사용될 수 있다. 특히 실리카(SiO₂)로부터 실리콘의 제조 공정은 에너지 다소비/환경부하 공정⁸⁾으로 이루어져 있기 때문에 실리콘 슬러지로부터 실리콘의 순환활용은 환경보전과 자원확보를 동시에 만족하는 길이다.

지금까지 반도체 공정에서 발생하는 실리콘 슬러지의 순환활용을 위하여 수행된 연구⁹⁾들은 유기물질의 물리적인 분리 회수,¹⁰⁾ 연마 슬러리 재생,¹¹⁾ 실리콘 화합물 제조,¹²⁾ 실리콘 복합체 제조¹³⁾ 등이며 실리콘 슬러지에 불순물로 혼재하는 금속성분을 화학적으로 추출하여 회수하거나 제거하는 방법에 대한 연구는 보고된 바가 없다.

이와 같은 이유로 실리콘 슬러지를 산업원료로 순환활용하기 위하여 불순물로 혼재되어 있는 금속성분을 침출하여 제거하는 기초연구를 수행하였다. 침출제로는 반도체 스퍼터링 공정에서 배출되는 폐질산구리 [Cu(NO₃)₂] 용액을 사용하였다. 폐질산구리용액에는 약 1 M 정도의 유리 질산(free nitric acid, HNO₃)이 함유되어 있으므로 실리콘 슬러지에 약 9 wt.% 정도로 함유되어 있는 구리를 비롯한 기타 금속성분들을 추출하여 제거하는 것이 가능하다.¹⁴⁻¹⁷⁾ 특히 용매추출법으로 95.5 g/L의 구리가 함유되어 있는 폐질산구리용액을 분

리정제하는 경우, 먼저 알칼리 중화제를 투입하여 유리 질산(free nitric acid)을 중화시키고 pH를 조절하여야 한다.¹⁸⁾ 그러나 폐질산구리용액을 이용하여 실리콘 슬러지로부터 금속성분을 침출하는 경우, 침출과정에서 유리 질산(free nitric acid)의 중화가 자연적으로 이루어져서 중화제의 투입이 필요 없다는 장점이 있다. 뿐만 아니라 실리콘 슬러지에 함유되어 있던 구리성분을 폐질산구리용액으로 침출하고 뒤이은 분리정제 공정에서 부가가치가 높은 고순도 금속구리 또는 구리화합물로 회수할 수 있다.^{19,20)}

본 연구에서는 실리콘 슬러지와 폐질산구리용액을 동시에 순환활용하기 위하여 폐질산구리용액에 의한 실리콘 슬러지로부터 주요성분인 구리를 비롯한 금속성분의 침출실험을 행하였다. 반응온도, 반응시간, 광액농도 등이 금속성분의 침출에 미치는 영향을 조사하였다. 그리고 철의 제거효율을 향상시키기 위하여 염산(HCl), 질산(HNO₃), 과산화수소수(H₂O₂)를 첨가하여 침출실험을 수행하였다. 또한 폐질산구리용액에 의한 실리콘 슬러지로부터 금속성분의 침출 후 실리콘 슬러지에 남아 있는 철을 완전히 제거하기 위한 부가적인 침출실험을 수행하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

본 연구에서는 반도체 공정에서 발생하는 실리콘 슬러지와 폐질산구리용액을 실험재료로 사용하였다. 진동체질기(Vibratory sieve shaker, Model J-VSS, JISICO, Korea)를 이용하여 실리콘 슬러지를 입도별로 분리한 다음 화학분석을 행하여 Table 1에 나타내었다. 슬러지에 함유되어 있는 금속성분 중에서 구리함량이 9.04 ~ 9.36 wt.%로 가장 높았으며 칼슘과 철의 함량은 각각 4.56 ~ 5.94 wt.%, 1.45 ~ 1.65 wt.% 이었다. 그리고 알

Table 1. Particle size distribution and chemical composition of Si-Sludge used in the study.

Particle size (μm)	Distribution (wt.%)	Si	Cu	Ca	Fe	Al	Zn	Ni
+212	26.2	80.70	9.32	4.72	1.61	0.27	0.26	0.09
-212/+150	7.9	80.22	9.32	5.60	1.45	0.27	0.26	0.06
-150/+106	7.3	79.43	9.32	5.48	1.60	0.30	0.25	0.07
-106/+75	8.0	79.62	9.04	5.94	1.52	0.25	0.25	0.06
-75/+45	42.6	79.63	9.28	5.04	1.65	0.30	0.25	0.07
-45	8.0	80.67	9.36	4.56	1.65	0.34	0.30	0.08

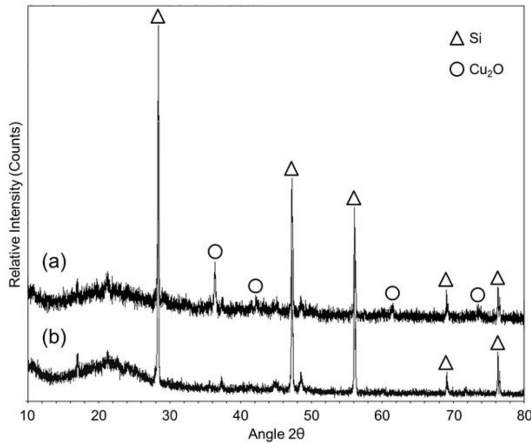


Fig. 1. XRD patterns of the (a) as received Si-Sludge, (b) leaching residue of Si-Sludge (JCPDS card no. 99-0092, and 99-0041 for Si and Cu₂O, respectively).

루미늄, 아연, 니켈 등이 미량으로 함유되어 있다. X-선 회절기(X-ray diffraction, D/MAX-2200/PC, Rigaku, Japan)를 이용하여 실리콘 슬러지의 상 분석을 행하였다. Fig. 1(a)에서 보는바와 같이 실리콘은 금속상태로 존재하며 구리 성분은 산화제1구리(Cu₂O)로 존재하였다. 그리고 칼슘의 피크는 검출되지 않았으며 반응성이 큰 알칼리 토금속이므로 CaO로 존재할 것으로 예측할 수 있다. 한편, 반도체 공정에 사용되는 실리콘 소재는 고순도로써 철이 함유되어 있지 않으나 본 연구에서 실험재료로 사용한 실리콘 슬러지에 철이 함유된 것은 실리콘 슬러지의 보관 또는 운송 과정에서 오염된 것으로 추정된다. 폐질산구리용액에는 주요성분으로 구리와 알루미늄이 각각 95.5 g/L, 3.93 g/L이 함유되어 있으며, 미량성분으로 철(0.004 g/L), 니켈(< 0.001 g/L), 납(Pb, 0.005 g/L)가 함유되어 있다. 유리 질산(free nitric acid)의 농도는 1 M (mol/L) 정도이다.

2.2. 실리콘 슬러지의 침출

실리콘 슬러지의 침출실험을 위하여 교반기와 온도계가 설치된 500 ml 원통형 Pyrex 반응조를 항온조에 설치하여 사용하였다. 침출제로 사용한 폐질산구리용액은 반도체 공정에서 발생한 것을 그대로 사용하였다. 침출 실험조건은 반응온도 25 ~ 90°C, 반응시간 5 ~ 60분, 광액농도 100 ~ 350 g/L, 교반속도 180 rpm, 슬러지입자크기 -45 μm, -75/+45 μm, -106/+75 μm, -150/+106 μm, -212/

+150 μm, +212 μm이었다. 침출실험을 위하여 먼저 100 ml 폐질산구리용액을 반응조에 주입한 다음 가열하였다. 용액의 온도가 미리 설정한 반응온도에 도달하면 실리콘 슬러지를 반응조에 장입하고 교반하면서 침출실험을 수행하였다. 일정한 반응시간에 도달하면 교반을 멈추고 고액분리를 행하여 잔사와 침출액을 회수한 다음 각각의 성분 분석을 행하여 금속성분의 침출율을 구하였다. 염산, 질산, 과산화수소수가 철의 침출에 미치는 영향을 조사하는 실험에서는 실리콘 슬러지를 반응조에 장입할 때 이들을 함께 주입하여 침출실험을 행하였다. 침출액으로부터 금속이온의 농도측정은 유도결합 플라즈마방출분석기(ICP-AES, Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer, Jobin-Yvon Equipment Co., JY-38 plus)를 사용하여 행하였다.

2.3. 실리콘 슬러지의 침출전사로부터 철의 침출

폐질산구리용액에 의한 실리콘 슬러지로부터 금속성분의 침출 후 잔존하는 철 성분의 제거를 위한 2차 침출실험을 행하였다. 실리콘 슬러지의 침출잔사로부터 철의 침출실험에는 앞에서 설명한 실리콘 슬러지의 침출 실험장치를 사용하였다. 실리콘 슬러지의 침출실험 후 회수한 침출잔사를 증류수로 세척하여 산과 금속이온들을 완전히 제거한 다음 철의 침출실험에 사용하였다. 실험방법은 앞에서 설명한 실리콘 슬러지의 침출실험과 유사하였으며 침출제로 황산, 염산, 질산을 사용하였다. 침출실험조건은 산농도 1.0 ~ 4.0 M, 반응온도 25 ~ 90°C, 반응시간 60분, 광액농도 100 g/L, 교반속도 180 rpm 이었다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 실리콘 슬러지로부터 금속성분의 침출

폐질산구리용액을 사용하여 실리콘 슬러지의 주요 금속성분인 구리를 침출하여 회수함과 동시에 주요 불순물 원소인 칼슘과 철을 제거하기 위한 침출실험을 행하였다. Fig. 2는 광액농도 100 g/L에서 반응온도를 25 ~ 90°C로 변화시키면서 5 ~ 60분 동안 슬러지로부터 구리를 침출한 결과를 나타낸 것이다. 교반속도 180 rpm, 슬러지의 입자크기 -150/+106 μm 이었다. 그림에서 보는바와 같이 반응온도가 증가함에 따라 구리의 침출율은 증가하였으며, 반응온도가 높아짐에 따라 반응시간이 침출에 미치는 영향은 거의 없었다.

폐질산구리용액을 이용하여 25°C에서 실리콘 슬러지

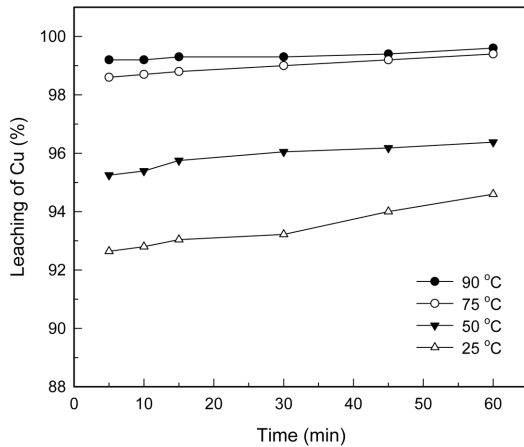
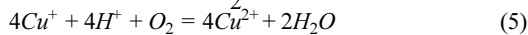
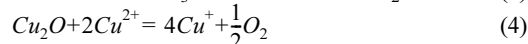
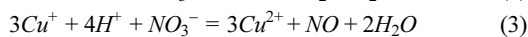
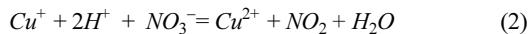
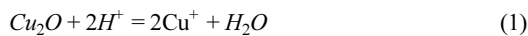


Fig. 2. Effect of temperature and time on the leaching of copper from Si-Sludge by waste copper nitrate solution (pulp density; 100 g/L, agitation speed; 180 rpm, particle size; $-150/+106 \mu\text{m}$).

로부터 구리를 침출하는 경우, 반응시간을 5분에서 60분으로 증가함에 따라 구리의 침출율은 92.6%에서 94.6%로 증가하였다. 그러나 90°C에서는 반응시간이 5분에서 60분으로 증가함에도 불구하고 구리의 침출율은 99.2%에서 99.6%로 거의 증가하지 않음을 나타내었다.

폐질산구리용액에 의한 실리콘 슬러지로부터 구리의 침출은 식 (1)~(5)에서 나타낸 바와 같이 여러 경로를 통하여 진행되는 것으로 예상된다. 즉, 실리콘 슬러지에 존재하는 Cu_2O 는 폐질산구리용액의 유리 질산(free nitric acid)에 의하여 식 (1), (2), (3)의 반응식을 통하여 침출되거나, 폐질산구리용액에 높은 농도로 존재하는 Cu^{2+} 의 자가촉매 거동^{21,22,23}에 의하여 식 (4)와 (5)의 반응식을 통하여 침출되는 것으로 판단된다.²⁴



일반적으로 질산에 의한 구리의 침출반응은 이산화질소(NO)와 이산화질소(NO_2) 등과 같은 질산화물(NO_x)의 생성을 동반하는데, 본 연구에서는 초기침출반응에서 진한 갈색의 이산화질소 가스가 발생하는 것이 육안으로 관찰되었으며, 이로부터 이산화질소가 발생하는 반응식 (2)에 의한 침출반응이 주도적으로 일어나는 것으

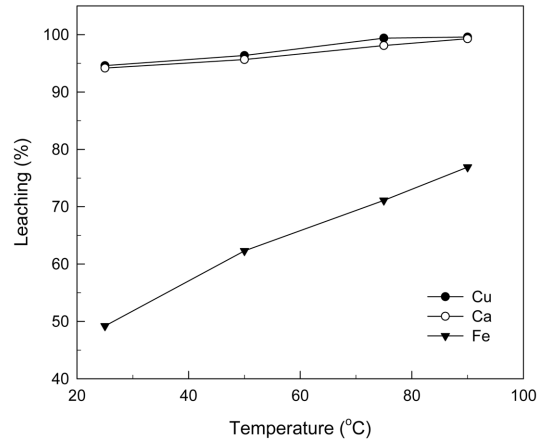
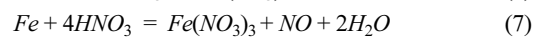
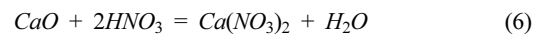


Fig. 3. Effect of temperature and time on the leaching of metals from Si-Sludge by waste copper nitrate solution for 60min (pulp density; 100 g/L, agitation speed; 180 rpm, particle size; $-150/+106 \mu\text{m}$).

로 판단된다. Fig. 2에서 보는바와 같이 이산화질소가 발생하는 초기반응이 종료된 후 시간에 따른 침출율의 향상은 거의 나타나지 않았으며 이는 앞의 설명을 뒷받침하는 결과이다.

Fig. 3은 광액농도 100 g/L에서 반응온도를 25 ~ 90°C로 변화시키면서 60분 동안 슬러지를 침출하여 얻은 구리, 칼슘, 철의 침출결과를 나타낸 것이다. Fig. 3에서 보는바와 같이 구리와 칼슘의 침출경향은 거의 동일하였다. 구리와 칼슘의 침출율은 25°C에서 약 94% 정도 이었으나, 반응온도가 90°C로 증가함에 따라 침출율은 각각 99.6%, 99.3%로 약 5% 정도 증가하였다. 그러나 철의 침출율은 구리 또는 칼슘과 다른 침출거동을 나타내었으며, 반응온도 90°C에서 철의 침출율은 76.9%에 불과하였다. 폐질산구리용액에 의한 칼슘과 철의 침출반응을 다음과 같은 반응식으로 나타낼 수 있다.



실리콘 슬러지의 입자크기를 변화시키면서 폐질산구리용액에 의한 침출실험을 행하였다. 실험조건은 반응온도 90°C, 반응시간 30분, 광액농도 100 g/L, 교반속도 180 rpm 이었다. 슬러지의 입자크기는 $-45 \mu\text{m}$, $-75/+45 \mu\text{m}$, $-106/+75 \mu\text{m}$, $-150/+106 \mu\text{m}$, $-212/+150 \mu\text{m}$, $+212 \mu\text{m}$ 이었다. Fig. 4에서 보는바와 같이 구리와 칼슘의 침출에 대한 실리콘 슬러지 입자크기의 영향은 거의

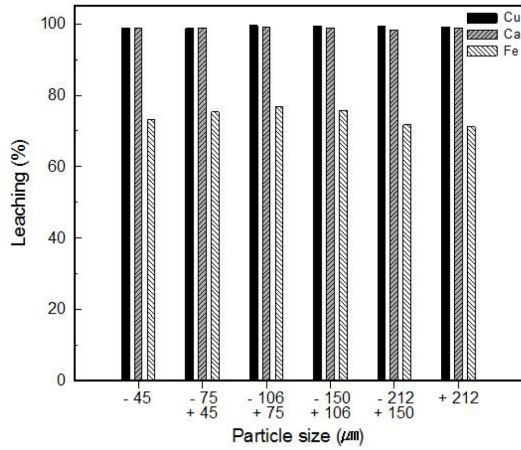


Fig. 4. Effect of particle size on the leaching of metals from Si-Sludge by waste copper nitrate solution at 90°C for 30 min (pulp density; 100 g/L, agitation speed; 180 rpm).

없었다. 구리와 칼슘의 침출율은 실리콘 슬러지의 입자 크기에 상관없이 98% 이상 이었다. 그러나 철의 경우 실리콘 슬러지의 입자크기가 -106/+75 μm 일 때 침출율이 76.9%이었으나 입자크기가 그 이상으로 증가함에 따라 침출율이 서서히 감소하였으며 입자크기가 212 μm 이상으로 증가함에 따라 철의 침출율은 71.2%로 감소하였다.

이상과 같은 폐질산구리용액에 의한 실리콘 슬러지로부터 금속성분의 침출실험을 통하여 주요성분인 구리와 칼슘은 용이하게 침출, 제거하는 것이 가능하였지만 철의 효율적인 침출은 어려움을 확인하였다. 실리콘 슬러지로부터 산업원료로 순환활용이 가능한 순도가 높은 실리콘을 회수하기 위해서는 실리콘 슬러지로부터 금속성분을 효율적으로 제거하는 침출조건이 필요하다.

따라서 철의 침출을 향상시키기 위하여 폐질산구리용액에 질산, 염산, 과산화수소수를 첨가하여 침출실험을 행하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 실험조건은 반응온도 90°C, 반응시간 30분, 광액농도 100 g/L, 교반속도 180 rpm, 슬러지의 입자크기 -150/+106 μm이었다. 그림에서 보는바와 같이 폐질산구리용액만을 사용하였을 때 실리콘 슬러지로부터 철의 침출율은 75.8%이었으나 질산을 2.5 vol.%, 5.0 vol.% 7.5 vol.%, 10 vol.%으로 첨가함에 따라 철의 침출율은 각각 76.8%, 78.6%, 82.9%, 86.4%로 향상되었다. 한편 염산을 2.5 vol.% 정도 첨가하였을 때 철의 침출율은 83.1%로 향상되었지만 그 이상으로 염산을 첨가하였을 때 철 침출율의 향상은

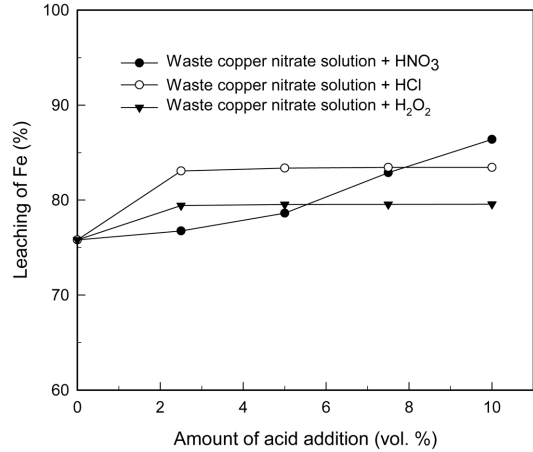


Fig. 5. Effect of acid addition on the leaching of iron from Si-Sludge by waste copper nitrate solution at 90°C for 30min (pulp density; 100 g/L, agitation speed; 180 rpm, particle size; -150/+106 μm).

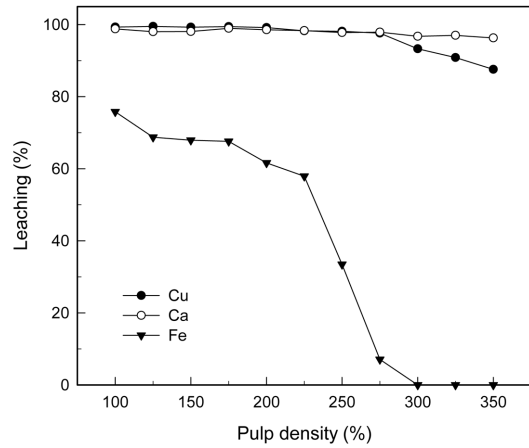


Fig. 6. Effect of pulp density on the leaching of metals by waste copper nitrate solution at 90°C for 30 min (agitation speed; 180 rpm, particle size; -150/+106 μm).

없었으며. 과산화수소수의 첨가 시 철의 침출거동은 염산과 유사한 거동을 나타내었지만 침출효율은 약 4% 정도 낮았다.

폐질산구리용액을 사용하여 실리콘 슬러지로부터 구리, 칼슘, 철 등과 같은 금속성분을 침출하기 위한 최적 조건을 도출하기 위하여 광액농도를 100 ~ 350 g/L로 변화시키면서 90°C에서 30분간 침출실험을 행하였다. Fig. 6에서 보는바와 같이 광액농도가 200 g/L에 도달할 때 까지 구리의 침출율은 약 99.2%로서 광액농도의 영

Table 2. Chemical composition of the residue obtained after the leaching of Si-Sludge with waste copper nitrate solution. (wt.%)

Element	Si	Cu	Ca	Fe	Al	Zn	Ni
Composition	97.77	0.22	0.12	1.49	0.26	0.01	0.06

향을 거의 받지 않았다. 광액농도가 20 g/L 이상으로 증가함에 따라 구리 침출율은 서서히 감소하기 시작하였으며 275 g/L의 광액농도에서는 구리 침출율은 97.6%를 나타내었다. Fig. 1(b)에서 보는바와 같이 275 g/L의 광액농도에서 얻어진 침출잔사의 X선 회절실험에서 구리 피크가 전혀 나타나지 않았다. 그러나 광액농도를 275 g/L 이상으로 증가함에 따라 구리의 침출율은 상당히 감소하기 시작하였다. 칼슘의 침출거동은 구리와 유사하였으나 광액농도 증가에 따른 침출율은 구리보다 조금 높았다. 한편 철의 침출거동은 구리 또는 칼슘과 다른 경향을 나타내었다. Fig. 6에서 보는바와 같이 광액농도가 100 g/L에서 225 g/L로 증가함에 따라 철의 침출율은 서서히 감소하였으며, 광액농도가 그 이상으로 높아짐에 따라 철의 침출율은 급격히 감소하였다. 광액농도가 100 g/L, 225 g/L, 275 g/L 일 때 철의 침출율은 각각 75.8%, 57.9%, 7.1% 이었다. 폐질산구리용액을 이용한 실리콘 슬러지로부터 금속성분의 침출공정에서 구리의 회수율(97.6%)을 고려하여 최적 광액농도를 275 g/L으로 설정하는 경우 철의 침출율은 단지 7.08%에 불과하다. 광액농도 275 g/L에서 폐질산구리용액으로 실리콘 슬러지로부터 금속성분들을 침출, 제거한 후 얻어진 실리콘 슬러지의 품위는 약 97.8 wt.%이었다. Table 2는 광액농도 275 g/L, 반응온도 90°C, 반응시간 30분의 침출조건에서 얻어진 실리콘 슬러지 침출잔사에 잔존하는 금속 불순물의 조성을 나타낸 것이다. 침출잔사에는 철 1.49 wt.%, 구리 0.22 wt.%, 칼슘 0.12 wt.%, 알루미늄 0.26 wt.%, 니켈 0.06 wt.%, 아연 0.01 wt.% 등이 함유되어 있다. 따라서 실리콘의 품위를 향상시키기 위하여 부가적인 철을 비롯한 기타 금속 불순물의 침출, 제거가 필요하다.

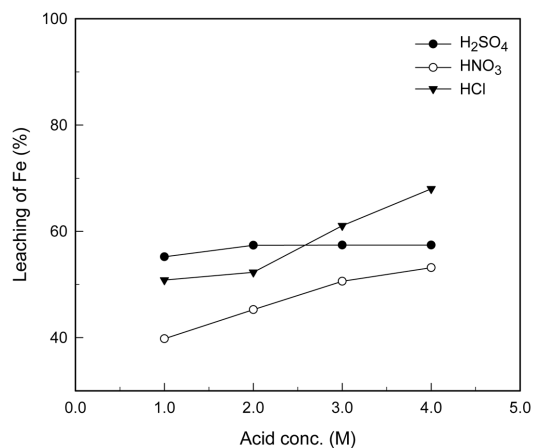
3.2. 실리콘 슬러지의 침출잔사로부터 철의 침출

실리콘 슬러지로부터 폐질산구리용액에 의한 금속성분의 침출공정에서 침출잔사로 회수되는 실리콘의 품위를 향상시키기 위하여 철을 추가적으로 제거하는 침출실험을 행하였다. 앞에서 서술한 바와 같이 반응온도 90°C, 반응시간 30분, 광액농도 275 g/L의 침출조건에서 얻어진 침출잔사에는 철이 1.49 wt.% 정도 함유되어 있

다. Fig. 7는 황산, 염산, 질산을 사용하여 실리콘 슬러지의 침출잔사로부터 철을 침출한 결과를 나타낸 것이다. 침출실험조건은 산 농도 1.0~4.0 M, 반응온도 90°C, 반응시간 60분, 광액농도 100 g/L, 교반속도 180 rpm 이었다. 그림에서 보는바와 같이 황산을 사용하였을 경우 황산농도의 증가에 따른 철의 침출율이 55.2~57.4%로 거의 변화가 없었다. 염산과 질산의 경우 산의 농도를 증가시키기에 따라 침출율이 증가하였으며 염산농도 4.0 M, 반응온도 90°C, 반응시간 60분 광액농도 100 g/L, 교반속도 180 rpm에서 Fe의 침출율은 68.0%이었다.

황산이나 염산에 비하여 질산에 의한 철의 침출은 효율이 낮다. 이러한 이유는 철이 황산 또는 염산에서는 수소를 발생시키며 침출되지만 질산과의 반응에서는 철의 입자표면에 얇은 산화 피막을 생성하는 부동태 현상으로 인해 침출이 어렵게 되기 때문이다.²⁵⁾ 이러한 원인으로 폐질산용액을 사용한 침출실험에서도 철의 침출율이 구리와 칼슘에 비해 낮았을 것이라 판단된다.

그러나 1차 침출 후 남은 잔사의 철의 함량이 1.49 wt.%로 낮을뿐더러 염산과 황산에 의한 철의 침출율의 차이가 크지 않기 때문에 경제성, 조업 용이성, 친환경 등을 고려하여 황산을 이용한 온도에 따른 침출반응을

**Fig. 7.** Effect of acid concentration on the leaching of iron from leaching residue with various acids at 90°C for 60 min (pulp density; 100 g/L, agitation speed; 180 rpm).

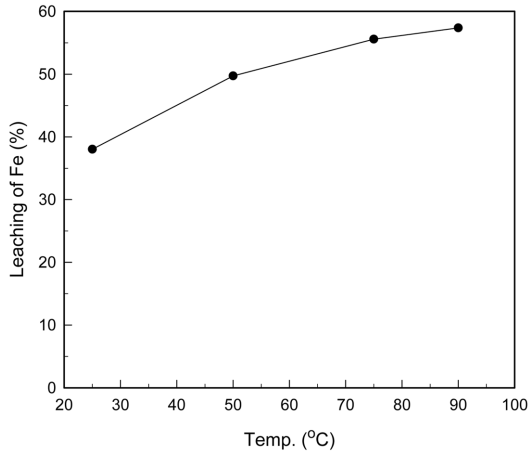


Fig. 8. Effect of temperature on the leaching of iron from leaching residue for 60min (H₂SO₄ concentration; 2.0 M, pulp density; 100 g/L, Agitation speed; 180 rpm).

관찰하였다. 황산을 사용하였을 때 산농도에 따른 철의 침출율의 변화가 2.0 M 이상에서는 거의 나타나지 않기에 2.0 M의 황산을 사용하여 침출실험을 수행하였다.

Fig. 8는 황산농도 2.0 M, 반응시간 60분, 광액농도 100 g/L, 교반속도 180 rpm의 침출조건에서 반응온도를 25 ~ 90°C로 변화시키면서 실리콘 슬러지의 1차 침출 잔사로부터 철을 침출한 결과를 나타낸 것이다. 반응온도가 높아질수록 철의 침출율이 증가하여 반응온도 90°C에서 57.4%의 철을 침출하여 제거할 수 있었다. 실리콘 슬러지의 2차 침출을 통하여 얻어진 실리콘 잔사의 화학조성을 Table 3에 나타내었다. 실리콘의 순도는 98.92 %이었으며 철의 함량은 0.63 wt.% 이었다. 1차 침출 후 잔사에 잔존하는 구리와 칼슘이 2차 침출에서 상당량 제거되었으나 알루미늄은 제거되지 않고 2차 침출 후 얻어진 실리콘 슬러지에 잔존하였다. 이것은 알루미늄이 산에 난용성인 알루미늄(Al_2O_3)로 존재하기 때문으로 판단된다.

한편 Fig. 6의 1차 침출에서 광액농도를 200 ~ 225 g/L으로 조절하고 폐질산구리용액으로 실리콘 슬러지를 침출하였을 때 얻어진 실리콘 잔사에 잔존하는 철의 함량이 0.61 ~ 0.67 wt.%이었다. 이것은 275 g/L의 광액농도

에서 실리콘 슬러지를 1차 침출한 다음 2.0 M 황산으로 2차 침출하여 얻어진 실리콘 슬러지에 함유되어 있는 철의 함량인 0.63 wt.%와 비슷한 값이다. 따라서 광액농도가 275 g/L으로 높아짐에 따라 폐질산용액으로 회수되는 구리의 함량이 증가하는 이점이 있지만 실리콘 슬러지로부터 철의 제거를 고려한다면 200 ~ 225 g/L의 광액농도에서 침출하는 것이 경제적으로 판단된다.

4. 결 론

반도체 제조 공정의 부산물로 발생하는 실리콘 슬러지와 폐질산구리용액의 동시 순환활용을 위하여 폐질산구리용액을 이용하여 실리콘 슬러지로부터 구리 및 금속불순물을 침출하는 연구를 수행하였다. 또한 실리콘 슬러지의 침출잔사로부터 철을 제거하기 위하여 황산을 사용하는 2차 침출실험을 행하였으며 본 연구에서 얻어진 실험결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) 폐질산구리용액을 사용하여 실리콘 슬러지의 주요 금속성분인 구리, 칼슘, 철을 침출하는 경우 광액농도 100 g/L, 반응온도 90°C, 반응시간 60분에서 구리와 칼슘의 침출율은 각각 99.6%, 99.3%로서 유사한 침출경향을 나타내었으나 철의 침출율은 76.9%에 불과하였다.
- 2) 폐질산구리용액에 의한 실리콘 슬러지로부터 구리(Cu₂O)의 침출은 폐질산구리용액에 존재하는 유리 질산(free nitric acid)의 산화작용과 높은 농도로 존재하는 구리이온(II)의 촉매작용에 의하여 일어나는 것으로 판단된다.
- 3) 반응온도 90°C, 반응시간 30분, 광액농도 100 g/L에서 폐질산구리용액에 의한 실리콘 슬러지로부터 철의 침출 시 질산, 염산, 과산화수소를 산화제로 첨가하는 경우 철의 침출율은 75.8%에서 각각 86.4%, 83.5%, 79.6 %로 증가하였다.
- 4) 실리콘 슬러지의 광액농도를 100 ~ 275 g/L로 변화시키면서 90°C에서 30분간 침출하였을 때 구리의 침출율은 99.6 ~ 97.6%로 거의 변화가 없었으나 철의 침출율은 76.9%에서 7.1 %로 급격히 감소하였다.
- 5) 반응온도 90°C, 반응시간 30분, 광액농도 275 g/L의 침출조건에서 얻어진 실리콘 슬러지의 침출잔사로부터

Table 3. Chemical composition of the final residue obtained after leaching of Si-Sludge with waste copper nitrate solution followed by sulfuric acid leaching. (wt.%)

Element	Si	Cu	Ca	Fe	Al	Zn	Ni
Composition	98.92	0.05	0.07	0.63	0.24	0.01	0.05

터 잔존하는 철을 제거하기 위하여 2.0 M 황산으로 2차 침출을 실시하였으나 0.63 wt.%의 철이 제거되지 않고 남아 있었다. 이로부터 실리콘 슬러지로부터 구리의 침출과 철의 제거효과를 고려하여 최적 침출조건은 광액 농도 200 ~ 225 g/L, 반응온도 90°C, 반응시간 30분으로 설정하였으며 이 조건에서 얻어진 실리콘 슬러지에서 실리콘의 순도는 98.69 ~ 98.86%이었다.

References

1. Yoko, A., and Oshima, Y., 2013: Recovery of silicon from silicon sludge using supercritical water, *J. of Supercritical Fluids*, 75, pp. 1-5.
2. Abe, T., 1994: *Silicon Crystal Growth and Wafer Processing*, Baifukan, Tokyo.
3. Kim, G., and Khoe, K-I., 2012: A Study on Managerial Efficiency of Global IDM Semiconductor Suppliers: Based on Super Efficiency DEA by Scale Categorization, *Korean Journal of Business Administration*, 25(1), pp. 369-394.
4. Santos, I. C. et al., 1990: Purification of Metallurgical Grade Silicon by Acid Leaching, *Hydrometallurgy*, 23, pp. 237-246.
5. Won, C. W., Nersisyan, H. H., and Won, H. I., 2011: Solar-grade silicon powder prepared by combining combustion synthesis with hydrometallurgy, *Solar energy materials & solar Cells*, 95, pp. 745-750.
6. Ma, X. et al., 2009: Hydrometallurgical purification of metallurgical grade silicon, *Rare Metals*, 28(3), pp. 221-225.
7. Gribov, B. G., and Zinov'ev, K. V., 2003: Preparation of High-Purity Silicon for Solar Cells, *Inorganic Materials*, 39(7), pp. 653-662.
8. Park, J., Jang, H. D., and Lee, C. K., 2012: Recovery of Silicon from Silicon sludge by Electrolysis, *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, 21(5), pp. 31-37.
9. Kil, D.-S. et al., 2008: Analysis of Patents on the Recycling Technologies for the Waste Silicon Sludge, *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, 17(4), pp. 66-76.
10. Nishijima, S. et al., 2003: Recycling of Abrasives From Wasted Slurry by Superconducting Magnetic Separation, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 13(2), pp. 1596-1599.
11. Neesse T., 2006: Review on SiC-Recycling in Wafer Sawing Operations, *Interceram*, 55(6), pp. 430-433
12. Sohn, Y.-U. et al., 2003: Synthesis of SiC from the Wire Cutting Slurry of Silicon Wafer and Graphite Rod of Spent Zinc-Carbon Battery, *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, 12(3), pp. 25-30.
13. Lee, H.-J. et al., 2005: Microstructures Of Continuously Porous SiC-Si₃N₄ Composites Fabricated Using Waste SiC Sludge, *Korean J. of Materials Research*, 15(3), pp. 177-182.
14. Jha, M. K. et al., 2010: Leaching Studies for the Recovery of Metals from the Waste Printed Circuit Bords (PCBs), *Proc. of Intern. conf. on the Minerals, Metals & Materials society (TMS)*, Seattle, Washington USA, February 14-18, 2010.
15. Ahn, J.-W., and Seo, J.-S., 2009: Nitric acid leaching of electronic scraps and the removal of free nitric acid from the leaching solution for the recovery of copper and tin, *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, 18(5), pp. 44-51.
16. Le, L. H. et al., 2008: Leaching of copper and silver from ground mobile phone printed circuit boards using nitric acid, *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, 17(3), pp. 48-55.
17. Ahn J.-W. et al., 2009: Removal of impurities from the rutenium containing scraps by nitric acid leaching, *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, 18(5), pp. 26-36.
18. Lazarova, Z., and Lazarova, M., 2005: Solvent Extraction of Coper from Nitrate Media with Chelating LIX-Reagents: Comparative equilibrium Study, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 23, pp. 695-711.
19. Cooper, C. W., 1985: Advances and future prospects in copper electrowinning, *J. of Applied Electrochemistry*, 15, pp. 789-805.
20. Ha, Y. et al., 2013: Recovery of Nitric acid and Copper from plating Waste of Automobile Wheel, *J. of the Korea Academia-Industrial cooperation society*, 14(11), pp. 6015-6022.
21. Habashi, F., 1969: *Principles of Extractive metallurgy*, (2), Gordon and Breach, New York.
22. Mishra, D. et al., 2011: Leaching of roast-reduced manganese nodules in NH₃-(NH₄)₂CO₃ medium, *Hydrometallurgy*, 109(3-4), pp. 215-220.
23. Koyama, K., Tanaka, M., and Lee, J.-c., 2006: Copper leaching Behavior from Waste Printed Circuit board in ammoniacal Alkaline solution, *Materials Transactions*, 47(7), pp. 1788-1792.
24. Jun, M. et al., 2016: Simple recycling of copper by the xynergistic exploitation of industrial wastes: a step towards sustainability, *Green Chemistry*, DOI: 10.1039/c6gc00332j.
25. Heslop R. B. et al., 1982: *Inorganic Chemistry*, pp. 478-481, Munundang.

전 민 지

- 강원대학교 에너지자원공학과 공학사
- 현재 과학기술연합대학원대학교 자원순환공학 석사과정

Rajv Ranjan Srivastava

- 현재 과학기술연합대학원대학교 자원순환공학 박사과정

이 재 천

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원
- 당 학회지 제10권 6호 참조

정 진 기

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원
- 당 학회지 제10권 6호 참조

학회지 광고게재 안내

격월로 연간 6회 발간되는 한국자원리사이클링 학회지에 광고를 게재하고 있습니다. 알찬 내용의 학회지가 될 수 있도록 특별회원사 및 관련기업에서는 많은 관심을 가지고 협조하여 주시기 바랍니다. 광고게재 비용은 아래와 같으며, 기타 자세한 내용 및 광고게재에 관해서는 학회로 문의하시기 바랍니다.

	칼라인쇄 (1회)	흑백인쇄 (1회)	1년 6회 게재 기준			
			칼라 인쇄		흑백 인쇄	
			일 반	특별회원사	일 반	특별회원사
앞표지 안 쪽	50 만원	30 만원	180 만원	140 만원	130 만원	100 만원
뒷표지 안 쪽	50 만원	30 만원	180 만원	140 만원	130 만원	100 만원
뒷표지 바깥쪽	60 만원	40 만원	200 만원	150 만원	150 만원	120 만원
학회지 안(내지)	30 만원	20 만원	100 만원	80 만원	80 만원	50 만원

※Film을 주시는것을 기준으로 책정된 금액입니다.